

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195495

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 2/26

H01M 4/02

H01M 10/38

H01M 10/40

(21)Application number : 10-371571

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

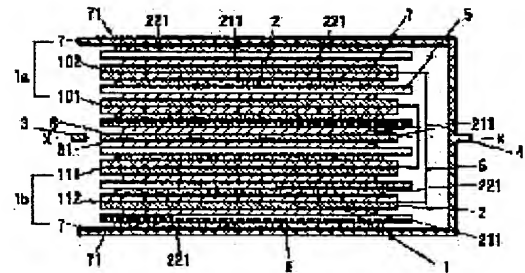
(72)Inventor : TAKADA YOSHINORI

(54) SHEET BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a discharge capacity and a charge/discharge cycle characteristic, even if bipolar electrode units having irregularities in charge/discharge capacities are used, by connecting directly electrically, by a lead wire, both of each composite collector of one or more bipolar electrode units included in a first group and electrode units in a second group having a mirror image relation therewith.

SOLUTION: In this sheet battery, sheets 5 of solid electrolyte are interposed in each interval where negative electrode active material layers 221 and positive electrode active material layers 211 are faced each other, for example, between a positive electrode unit 8 and a bipolar electrode unit 101 or the like. A cut surface obtained by cutting the center of the thickness of a positive electrode collector 81 in the vertical direction is a reference plane of the symmetrical relation, and bipolar electrode units 101, 111 and 102, 112 are mutually in the symmetrical relation relative to the reference plane. And each composite collector of the two bipolar electrode units 101, 111 and the two bipolar electrode units 102, 112 are electrically connected by a lead wire 6.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-195495

(P2000-195495A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	2/26	H 0 1 M	A 5 H 0 1 4
	4/02		B 5 H 0 2 2
	10/38		5 H 0 2 9
	10/40		B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-371571

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町 8 番地

(72) 発明者 高田 善典

兵庫県伊丹市池尻 4 丁目 3 番地 三菱電線
工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

F ターム (参考) 5H014 AA04 CC00 EE01

5H022 AA09 AA20 CC01 CC20 CC22

5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05

AL06 AL07 AL12 AM03 AM04

AM05 AM07 AM16 BJ04 BJ06

BJ12 DJ05 DJ07 EJ12 HJ12

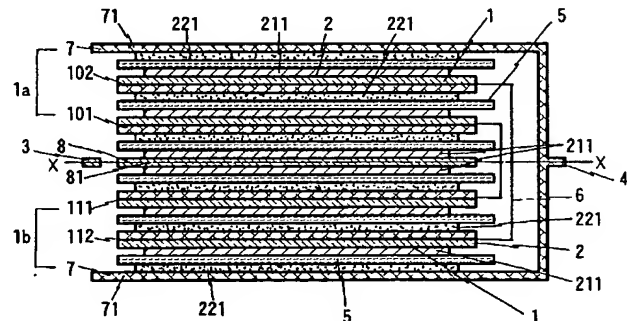
(54) 【発明の名称】 シート電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電容量にバラツキのあるバイポーラ電極ユニットを用いても放電容量並びに充放電サイクル特性が良好なシート電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 バイポーラ電極ユニットの一または直列接続された二以上を有する第1組と第1組と同数のバイポーラ電極ユニットを有する第2組とが端子電極に接続される電極板を中央として互いに鏡像関係となるように並列接続されており、且つ第1組に含まれる少なくとも一のバイポーラ電極ユニットとそれと鏡像関係にある第2組中のバイポーラ電極ユニットの各複合集電体同士がリード線により直接電氣的に接続されてなることを特徴とするシート電池。

【効果】 工業的大量生産されたバイポーラ電極ユニットを使用して放電容量並びに充放電サイクル特性が改善されたシート電池を製造し得る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一方の面側に正極集電体層を有し、他方の面側に負極集電体層を有する複合集電体の正極集電体層の上に正極活物質層を有し、負極集電体層の上に負極活物質層を有するバイポーラ電極ユニットの一または直列接続された二以上を有する第 1 組と第 1 組と同数のバイポーラ電極ユニットを有する第 2 組とが一方の端子電極に接続される電極板を中央として互いに鏡像関係となるように並列接続されており、且つ第 1 組に含まれる少なくとも一のバイポーラ電極ユニットとそれと鏡像関係にある第 2 組中のバイポーラ電極ユニットの各複合集電体同士がリード線により直接電氣的に接続されてなることを特徴とするシート電池。

【請求項 2】 第 1 組のバイポーラ電極ユニットの全部が、鏡像関係にある第 2 組中の各バイポーラ電極ユニットと互いの複合集電体同士間で直接電氣的に接続されてなる請求項 1 記載のシート電池。

【請求項 3】 対向する正極活物質層と負極活物質層との間に固体電解質のシートを有する請求項 1 または 2 記載のシート電池。

【請求項 4】 電極板が、その両面に正極活物質層を有する正極ユニットの正極集電体、またはその両面に負極活物質層を有する負極ユニットの負極集電体である請求項 1～3 のいずれかに記載のシート電池。

【請求項 5】 リチウム二次電池である請求項 1～4 のいずれかに記載のシート電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次シート電池などのシート電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯用の電話やパソコンなどの電子機器用の電池として放電容量の大きいリチウム二次電池が脚光を浴びている。このリチウム二次電池として、従来は主として円柱状や箱型などの立体型電池が主流をなしてきたが、近時、スペースファクター並びに軽量の点からリチウム二次シート電池に関心が高まっている。

【0003】 従来のリチウム二次シート電池は、負極集電体と負極活物質層とからなる負極ユニットと正極集電体と正極活物質層とからなる正極ユニットとをセパレータを介して積層した構造のシート状の発電要素を適当な防水性シートからなる袋体に収容し、ついで液体の電解質を充填して封止した構造を有する。液体電解質は、立体型電池の場合と同様に、セパレータに含浸した状態で機能する。

【0004】 リチウム二次シート電池の長所は、立体型電池と異なって薄型であるので、放熱性が良好なために電池内に熱が籠もる程度が低く、このためにたとえ何らかの理由で過電流が流れ、あるいは釘などによる貫通傷が生じて、電池内部のリチウムの燃焼による爆発事故

が起こり難く頗る安全なることである。

【0005】 リチウム二次シート電池に限らずシート電池の電圧や容量を大きくするには、一対の負極ユニットと正極ユニットとの組み合わせ（以下、単位セル）の複数を直列接続し、直列接続したものを並列接続して有効反応面積を大きくする。その際、単位セル間の接続抵抗が増大する問題があることに鑑みて、特開平 8-7926 号公報には、単位セルとしてバイポーラ電極ユニットを採用する提案がなされている。

【0006】 バイポーラ電極ユニットとは、図 6 にその断面図を示す（符号 1 で示す）ように、一方の面側に正極集電体層 21 を有し、他方の面側に負極集電体層 22 を有する複合集電体 2 の正極集電体層 21 の上に正極活物質層 211 を有し、負極集電体層 22 の上に負極活物質層 221 を有する構造のものである。バイポーラ電極ユニット 1 は、その複数を直列接続して、あるいは直列接続した二以上の組を並列接続して使用される。

【0007】 図 7 は、バイポーラ電極ユニットを用いた従来の接続例の電気回路図の一例であって、バイポーラ電極ユニット 1 として 101、102、111、112 の番号を付した 4 つが用いられており、それら 4 つとも図 6 に示す構造のものであって、複合集電体 2、正極活物質層 211、および負極活物質層 221 を有する。図 7 では、2 つのバイポーラ電極ユニット 101、102 と一つの負極ユニット 7 とが直列に接続された第 1 組 1a と 2 つのバイポーラ電極ユニット 111、112 と一つの負極ユニット 7 とが直列に接続された第 2 組 1b の 2 組（バイポーラ電極ユニット数：合計 4 つ）が、正極ユニット 8 を両側から挟むように接続された状態を示す。

正極ユニット 8 および負極ユニット 7 はいずれも従来から周知の通常のものであって、正極ユニット 8 は正極集電体 81 の両面に正極活物質層 211 を有し、一方、負極ユニット 7 は負極集電体 71 の片面のみに負極活物質層 221 を有する。図 7 は、第 1 組 1a と第 2 組 1b の 2 組が正極ユニット 8 の正極集電体 81 を中央として互いに鏡像関係となるように並列接続された例である。図 7 において、梨地断面の短い長方形は負極活物質層 221 を、斜線入り断面の長い長方形は正極活物質層 211 を、二層構造の無地の長方形は複合集電体 2 をそれぞれ示す。よって一つのバイポーラ電極ユニット 1 は、梨地断面の長方形と二層構造長方形と斜線入り断面の長方形との集合からなる。3 は電池の正極端子であり、4 は電池の負極端子であって、正極ユニット 8 の正極集電体 81 は正極端子 3 に、一方上記二組の各負極ユニット 7 の負極集電体 71 は負極端子 4 にそれぞれ接続されている。正極集電体 81 の厚みの中央（X-X 線）を紙面に垂直方向に切断した切断面は鏡像関係の基準面となり、バイポーラ電極ユニット 101 と 111、および 102 と 112 とが互いに該基準面に対して鏡像関係にある。図 7 では図の簡略化のために固体電解質 5

(後記の図 8 参照) の記載を省略している。

【0008】図 8 は、図 7 に対応するシート電池の詳細な断面図であって、同図における各部の符号は図 7 での対応部分のそれらと一致させている。但し図 8 では、負極活物質層 221 と正極活物質層 211 とが対向する各間、即ち正極ユニット 8 とバイポーラ電極ユニット 101 との間、バイポーラ電極ユニット 101 と 102 との間、バイポーラ電極ユニット 102 と負極ユニット 7 との間、正極ユニット 8 とバイポーラ電極ユニット 111 との間、バイポーラ電極ユニット 111 と 112 との間、バイポーラ電極ユニット 112 と負極ユニット 7 との間、には固体電解質のシート 5 が介在している。同図においても、正極集電体 81 の厚みの中央 (X-X 線) を紙面に垂直方向に切断した切断面は鏡像関係の基準面となり、バイポーラ電極ユニット 101 と 111、および 102 と 112 とが互いに該基準面に対して鏡像関係にある。

【0009】ところでバイポーラ電極ユニットを使用し高起電圧で放電容量の大きい二次シート電池を得るには図 7～図 8 に示すような鏡像関係となる並列接続が有効であるが、かかる並列接続をした二次シート電池は、しばしば放電容量や充放電サイクル特性が不良となる問題のあることが本発明者の研究から判明した。

【0010】上記の問題が生じる詳細な理由は目下のところ定かでないが、本発明者はその理由についてつぎのように考えている。即ち、工場で生産されるバイポーラ電極ユニットは、通常、その正極活物質層や負極活物質層の組成、それらの層の厚みや面積、含有活物質、活物質の密度などにバラツキが生じる。かかる種々の要因のバラツキは、バイポーラ電極ユニットの充放電容量のバラツキとなる。充放電容量にバラツキがあるバイポーラ電極ユニットを用いて図 7～図 8 に示すように並列接続して電池を充電すると、複数のバイポーラ電極ユニットのうちで充放電容量の小さいバイポーラ電極ユニットは少量の電力にて充電が進んで電池の充電中にその起電圧が他よりも早く且つ閾値を越えて上昇し、この結果、そのバイポーラ電極ユニットの正負極での電解液の分解、正極でのリチウムの抜き過ぎによる正極活物質の崩壊、負極上への金属リチウムの析出による正負極間で局所的な短絡などが集中的に生じ、かかる集中現象により電池全体としての放電容量や充放電サイクル特性が低下すると考えられる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記に鑑み本発明は、充放電容量にバラツキのあるバイポーラ電極ユニットを用いても放電容量並びに充放電サイクル特性が良好なシート電池を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、つぎのシート電池により解決することができる。

(1) 一方の面側に正極集電体層を有し、他方の面側に負極集電体層を有する複合集電体の正極集電体層の上に正極活物質層を有し、負極集電体層の上に負極活物質層を有するバイポーラ電極ユニットの一または直列接続された二以上を有する第 1 組と第 1 組と同数のバイポーラ電極ユニットを有する第 2 組とが一方の端子電極に接続される電極板を中央として互いに鏡像関係となるように並列接続されており、且つ第 1 組に含まれる少なくとも一のバイポーラ電極ユニットとそれと鏡像関係にある第 2 組中のバイポーラ電極ユニットの各複合集電体同士がリード線により直接電氣的に接続されてなることを特徴とするシート電池。

(2) 第 1 組のバイポーラ電極ユニットの全部が、鏡像関係にある第 2 組中の各バイポーラ電極ユニットと互いの複合集電体同士間で直接電氣的に接続されてなる上記

(1) 記載のシート電池。

(3) 対向する正極活物質層と負極活物質層との間に固体電解質のシートを有する上記 (1) または (2) 記載のシート電池。

(4) 電極板が、その両面に正極活物質層を有する正極ユニットの正極集電体、またはその両面に負極活物質層を有する負極ユニットの負極集電体である上記 (1)～(3) のいずれかに記載のシート電池。

(5) リチウム二次電池である上記 (1)～(4) のいずれかに記載のシート電池。

【0013】

【作用】第 1 組に含まれる少なくとも任意の一つのバイポーラ電極ユニットとそれと鏡像関係にある第 2 組中のバイポーラ電極ユニットとの各複合集電体同士をリード線により直接電氣的に接続して常に同電位とすることにより、充電中における個々のバイポーラ電極ユニットの起電圧の突出的な上昇が防止されて第 1 組と第 2 組との充電特性がバランス化する方向に改善される。この充電特性のバランス化により充電特性もバランス化し、この結果、放電容量並びに充放電サイクル特性が良好なシート電池を得ることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるバイポーラ電極ユニットは、一般的には前記の図 6 に示す従来構造と基本的に同じものであってよいので、以下においてはバイポーラ電極ユニットの説明は引き続き図 6 による。図 6 に示すバイポーラ電極ユニット 1 の各部の構成材料は、従来から周知の材料でよい。そこで以下には、リチウム二次シート電池の場合を例にとって各層の周知材料のうちの若干例を挙げておく。

【0015】正極集電体層 21 の材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどの導電性金属を例示し得る。就中、アルミニウムが特に好ましい。一方、負極集電体層 22 の材料としては、銅、ニッケル、銀、SUS などの導電性金属を例示し得る。就中、銅が

特に好ましい。複合集電体 2 における正極集電体層 2 1 および負極集電体層 2 2 の各厚みは、通常通りでよく両層とも例えば 1 ~ 100 μm 程度である。

【0016】複合集電体 2 においては、正極集電体層 2 1 と負極集電体層 2 2 とは、互いに直接あるいは第三の材料からなる中間層（図 6 では図示せず）を介して電気的に接続している。バイポーラ電極ユニット 1 を採用する趣旨は、前記した通り従来の単位セル間の接続抵抗の増大を軽減することにあるが、それと共にシート電池全体の厚みを薄くする狙いもある。後者の場合には、上記した中間層を排して正極集電体層 2 1 と負極集電体層 2 2 とを直接接合することが好ましい。また正極集電体層 2 1 と負極集電体層 2 2 との電氣的接続を一層良好となすために、両層は単に物理的に密着しているよりも金属結合していることが好ましい。両層が金属結合した複合集電体 2 は、例えば、一方の極の集電体層となる金属箔の片面に他方の極の集電体層となる金属を電気メッキ、どぶ漬けメッキなどにてメッキする方法、負極集電体層となる金属と正極集電体層となる金属のクラッド材を圧延する方法、などにより得ることができる。

【0017】正極集電体層 2 1 がアルミニウムであり、負極集電体層 2 2 が銅である複合集電体 2 をメッキ方法により製造する際には、アルミニウム箔の片面に銅を通常の方法で電気メッキすると、2 μm 前後の薄い銅層からなる負極集電体層を容易に形成することができる。

【0018】正極活物質としては、対向する正負極活物質層間の電位差を少なくとも 1 V となし得るもの、例えば、 LiCoO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 LiNiO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、 LiMn_2O_4 などの $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物、 Li-C-O-P 系複合酸化物などの Li -遷移金属系複合酸化物類、あるいは V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 MoO_3 などの遷移金属の酸化物や硫化物類が例示される。就中、 Li -遷移金属系複合酸化物類は、高放電容量の電池を得る上で好ましい。正極活物質の結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどが例示され、導電剤としては各種導電性黒鉛や導電性カーボンブラックなどが例示される。正極活物質の使用量は、正極活物質、結着剤、および導電剤の合計量 100 重量部あたり 80 ~ 95 重量部程度であり、結着剤の使用量は正極活物質 100 重量部あたり 1 ~ 10 重量部程度であり、また導電剤の使用量は正極活物質 100 重量部あたり 3 ~ 15 重量部程度である。正極活物質層 2 1 1 は、正極集電体層 2 1 の上に正極活物質、結着剤、および導電剤からなる混合組成物を塗布し、十分に乾燥後、圧延して形成することができ、その厚さは 20 ~ 500 μm 程度、特に 50 ~ 200 μm 程度である。

【0019】負極活物質としては、各種の天然黒鉛や人

造黒鉛、例えば繊維状黒鉛、鱗片状黒鉛、球状黒鉛などの黒鉛類、および各種のリチウム合金類などである。その結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエチレン、エチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーなどが例示され、負極活物質の使用量は、負極活物質と結着剤との合計量 100 重量部あたり 80 ~ 96 重量部程度である。負極活物質層 2 2 1 は、負極集電体層 2 2 の上に負極活物質と結着剤とからなる混合組成物を塗布し、十分に乾燥後、圧延して形成することができ、その厚さは 20 ~ 500 μm 程度、特に 50 ~ 200 μm 程度である。

【0020】工場で生産されたバイポーラ電極ユニットは、前記の理由にてその充放電容量にバラツキがある。本発明者の研究によれば、該バラツキは主として正極活物質層における正極活物質並びに負極活物質層における負極活物質の各含有量のバラツキに基づく。したがって、実際的には該各含有量のバラツキの大きさにてバイポーラ電極ユニットの充放電容量のバラツキの大きさを監視することができる。各含有量のバラツキは、通常、平均含有量（前記した各重量部） ± 2 重量部程度以下であるが、本発明では該平均含有量 ± 5 重量部程度の大きなバラツキのあるバイポーラ電極ユニットを用いてもシート電池の放電容量並びに充放電サイクル特性上に改良がみられる。

【0021】本発明のシート電池は、一般的にシート状の発電要素を有し、水分との接触を嫌うリチウム二次シート電池である場合には、該シート状の発電要素は防水性のフィルムからなる袋体内に収容される。シート状の発電要素は、発電要素単位として上記したバイポーラ電極ユニットのみからなってもよく、またバイポーラ電極ユニットの直列接続中や並列接続中の適当な個所に通常の正極ユニット、即ち正極集電体の片面または両面に正極活物質層を設けたもの、および／または通常の負極ユニット、即ち負極集電体の片面または両面に負極活物質層を設けたもの、を組み入れてもよい。

【0022】本発明において用いられる発電要素が、バイポーラ電極ユニットのみからなる場合でも、あるいはバイポーラ電極ユニットの直列接続中や並列接続中の適当な個所に通常の正極ユニットおよび／または負極ユニットを含む場合でも、正極活物質層と負極活物質層とが対向する個所には、両層間に固体電解質のシートやセパレータなどが介在せしめられる。しかしセパレータを使用した場合には、シート電池の内部を液体電解質で満たす必要があり、この液体電解質が一つのバイポーラ電極ユニット内において正負極活物質層間での短絡路となつて短絡現象を生ぜしめることがある。よって本発明では、かかる短絡路を生ぜしめることのない固体電解質シートの使用が特に好ましい。

【0023】固体電解質としては、 Li_3N 、 Li_2O - B_2O_3 - SiO_2 系、 B_2S_3 - Li_2S - LiI

系、 $2x \text{S}_5 - \text{Li}_2 \text{S} - \text{LiI}$ 系、 $\text{GeS}_2 - \text{Li}_2 \text{S} - \text{LiI}$ 系、 $\text{SiS}_2 - \text{Li}_2 \text{S} - \text{LiI}$ 系などの無機固体電解質が例示される。固体電解質の他の例では、 LiI 、 LiClO_4 、 $\text{LiCF}_3 \text{SO}_3$ 、 LiBF_4 などのリチウム化合物と有機高分子との混合物があり、例えばエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとポリアクリロニトリルとポリテトラエチレングリコール-ジ-アクリレートと LiClO_4 との混合物、プロピレンカーボネートとポリアクリロニトリルと LiClO_4 との混合物、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとポリアクリロニトリルとポリテトラエチレングリコール-ジ-アクリレートと LiBF_4 との混合物、プロピレンカーボネートとポリアクリロニトリルと $\text{LiCF}_3 \text{SO}_3$ との混合物などが例示される。

【0024】本発明において、いま $2n$ 個のバイポーラ電極ユニットを用いるとして、 n は1以上であり、好ましくは2～10程度、特に2～5程度である。該 $2n$ 個のバイポーラ電極ユニットを2分し、その半分に図7での符号付け方法を踏襲して101、102、103、 \dots 10 n と番号を付して第1組1aとする。一方、残る半分のについても111、112、113、 \dots 11 n と番号を付して第2組1bとする。第1組内では101～10 n の順に直列接続し、第2組内では111～11 n の順に直列接続する。ついで該第1組と第2組とを正極端子または負極端子と接続される電極板を中央として互いに鏡像関係となるように並列接続する。かくすると、101と111、102と112、103と113、 \dots 10 n と11 n の各バイポーラ電極ユニット同士が中央の電極板に対して鏡像関係となる。そして、上記の各鏡像関係のバイポーラ電極ユニット同士の任意の少なくとも一組、例えば102と112の各複合集電体同士が、好ましくは上記の101と111、102と112、103と113、 \dots 10 n と11 n の全組の各複合集電体同士がリード線により直接電気的に接続される。

【0025】なお本発明において言う鏡像関係とは、厳密な意味での鏡像関係（バイポーラ電極ユニットの各部位の1対1鏡対称）である必要は必ずしもなく、基準面の両側の第1組1aと第2組1bが同数のバイポーラ電極ユニットを有し、且つ両組の各バイポーラ電極ユニット同士が鏡像関係となる位置に設置してあればよい。その各設置位置も、厳密な鏡像関係の位置から多少ずれていてもよい。さらに上記の $2n$ 個のバイポーラ電極ユニットは、互いに形状、サイズ、充放電容量などが異なってもよい。しかし第1組1aに含まれる n 個のバイポーラ電極ユニットが有する正極活物質の合計含有量並びに負極活物質の合計含有量をいずれも100としたとき、第2組1bに含まれる n 個のバイポーラ電極ユニットが有する正極活物質の合計含有量並びに負極活物質の合計含有量とも100±20の範囲内、特に100±1

0の範囲内にあることが、放電容量並びに充放電サイクル特性が良好なシート電池を得る上から好ましい。

【0026】上記の中央の電極板としては、前記した正極集電体層21や負極集電体層22を構成する導電性金属の少なくとも一種からなる板材が好ましい。中央の電極板は、その両面に正負極活物質層を有しない状態、即ち電極板単独で用いてもよいが、電極板が正極集電体層21と同種の材質である場合にはその両側に正極活物質層を有する状態（後記の図1および図2参照）や、電極板が負極集電体層22と同種の材質である場合にはその両側に負極活物質層を有する状態（後記の図3および図4参照）で用いると、発電要素の内部抵抗や電池自体の体積を低減させ得るので好ましい。

【0027】図1～図4は、いずれも本発明におけるバイポーラ電極ユニットの接続例を示す電気回路図である。図5は、本発明のシート電池の実施例の断面図である。図1～図5において、図6～図8に示された各部位と同一の部位については図6～図8の場合と同じ符号を使用する。よって図1～図4においては、前記の図7の場合と同じく、梨地断面の短い長方形は負極活物質層221を、斜線入り断面の長い長方形は正極活物質層211を、二層構造の無地の長方形は複合集電体2をそれぞれ示し、梨地断面の長方形と二層構造の長方形と斜線入り断面の長方形との集合は一つのバイポーラ電極ユニット1を示す。3は電池の正極端子、4は電池の負極端子、6は二つのバイポーラ電極ユニットの複合集電体2間を電気的に接続するリード線、7は通常の負極ユニット、8は通常の前極ユニットである。

【0028】図1の接続例は、バイポーラ電極ユニット101と111の各複合集電体がリード線6にて電気的に接続されている点のみにおいて前出の図7と異なる。一方、図2の接続例は、バイポーラ電極ユニット101と111との各複合集電体のみならず、バイポーラ電極ユニット102と112との各複合集電体もリード線6にて電気的に接続されている点においてのみ図1の接続例と異なる。

【0029】図3の接続例では、バイポーラ電極ユニット101～104および正極ユニット8が直列接続された第1組1aとバイポーラ電極ユニット111～114および正極ユニット8が直列接続された第2組1bとが、負極集電体71の両面に負極活物質層221を有する負極ユニット7の該負極集電体71を中心として、換言すると同図のX-X線を基準面として互いに鏡像関係に並列接続されており、しかしてバイポーラ電極ユニット101と111、102と112、103と113、104と114とが鏡像関係となっている。これら4つの鏡像関係のうち、バイポーラ電極ユニット102と112および104と114の各複合集電体間のみがリード線6にて電気的に接続されている。第1組および第2組の2組の各末端の前極ユニット8は、その正極集電体

81の片面のみに正極活物質層211を有し、該2組の両正極ユニット8の各正極集電体81が正極端子3に接続されている。

【0030】図4の接続例は、バイポーラ電極ユニット101と111、102と112、103と113、104と114のすべてがリード線6にて電氣的に接続されている点において図3の接続例と異なる。

【0031】図5は、従来例の図8とは、2つのバイポーラ電極ユニット101と111、並びに2つのバイポーラ電極ユニット102と112の各複合集電体間がリード線6にて電氣的に接続されている点のみに異なる。

【0032】

【実験例】実験例1

厚さ15 μ mのアルミニウム箔の片面に厚さ0.05 μ mの亜鉛合金を置換メッキし、その上に電気メッキにより厚さ2 μ mの銅層を施して厚さ約17 μ mのアルミニウム-銅複合集電体を作成した。かくして得た複合集電体のアルミニウム側の上にLiCoO₂ 90重量部、導電性黒鉛7重量部、およびポリビニリデンフルオリド3重量部との組成物からなる正極活物質層をペースト法により形成し、一方、銅側の上には繊維状黒鉛90重量部とポリビニリデンフルオリド10重量部との組成物からなる負極活物質層をペースト法により形成し、最後に圧延処理を施してバイポーラ電極ユニットを得た。該バイポーラ電極ユニットにおける正極活物質層は、厚さ150 μ m、幅100mm、長さ100mmであり、負極活物質層は、厚さ160 μ m、幅104mm、長さ104mmであった。厚さ15 μ mのアルミニウム箔の両面にLiCoO₂ 90重量部、導電性黒鉛7重量部、およびポリビニリデンフルオリド3重量部との組成物からなる正極活物質層をペースト法により形成し、最後に圧延処理を施して正極ユニットを得た。該正極ユニットの両面の正極活物質層とも、厚さ100 μ m、幅100mm、長さ100mmであった。厚さ15 μ mの銅箔の片面に繊維状黒鉛90重量部とポリビニリデンフルオリド10重量部との組成物からなる負極活物質層をペースト法により形成し、最後に圧延処理を施して負極ユニットを得た。該負極ユニットの負極活物質層は、厚さ100 μ m、幅104mm、長さ104mmであった。上記のバイポーラ電極ユニット、正極ユニットおよび負極ユニットを用い、正極ユニットを鏡像中心とする図1の接続例の通りに並列接続した。但し、第1組および第2組に含まれるバイポーラ電極ユニットの数は1個とし、両バイポーラ電極ユニットの複合集電体同士を外径0.4mmの銅線にて電氣的に接続した。また第1組および第2組の直列接続に際しては、正極活物質層と負極活物質層とが対向する各個所には、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとポリアクリロニトリルとポリテトラエチレングリコール-ジ-アクリレートとLiClO

4との混合物からなる厚さ0.1mmの固体電解質シートを介在させた。かくして得たシート状の発電要素をポリエチレンテレフタレート層とアルミニウム箔とエチレン-アクリル酸共重合体(エチレンモノマー成分1モルあたりアクリル酸モノマー成分の量:0.08モル、MI:5)との層とからなる三層構造の防水シートの2枚を使用して水密状態でシールし、かくしてシート状リチウム二次電池を製造した。なお、上記の全工程は、露点温度がマイナス40℃の除湿環境下で行なった。

【0033】実験例2

両バイポーラ電極ユニットの複合集電体同士を銅線にて電氣的に接続しない点のみ実験例1と異なるシート状リチウム二次電池を製造した。

【0034】実験例1および実験例2の各シート状リチウム二次電池に就いて、下記の試験方法にて充放電サイクル試験を行なった。その結果、100サイクル目における放電容量維持率において、実験例1の電池は91%であったのに対して、実験例2の電池は45%であった。両バイポーラ電極ユニットの複合集電体同士を電氣的に接続することの効果が顕著であることが判る。

【0035】〔充放電サイクル試験方法〕20℃において、500mAの定電流で12.5Vまで充電し、ついで1000mAの定電流のもとで端子電圧が8Vとなる時点まで放電させ、この後1時間充放電を休止する。以上の充放電並びに休止を1サイクルとして100回繰り返し、各サイクル毎の放電容量を測定し、初回のサイクルの放電容量に対する各サイクル毎の放電容量の比、即ち放電容量維持率(%)を算出する。

【0036】

【発明の効果】使用するバイポーラ電極ユニットの充放電容量にバラツキがあっても、あるいは正極活物質層や負極活物質層に含有されている各活物質の含有量にバラツキがあっても、本発明により放電容量並びに充放電サイクル特性が改善されたシート電池を製造することができる。よって本発明は、工業的大量生産された、しかしかかるバラツキがあり得るバイポーラ電極ユニットの使用を可能にする顕著な効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明でのバイポーラ電極ユニットの接続例を示す電気回路図である。

【図2】本発明でのバイポーラ電極ユニットの他の接続例を示す電気回路図である。

【図3】本発明でのバイポーラ電極ユニットの他の接続例を示す電気回路図である。

【図4】本発明でのバイポーラ電極ユニットの他の接続例を示す電気回路図である。

【図5】本発明のシート電池の実施例の断面図である。

【図6】従来および本発明で用いるバイポーラ電極ユニットの断面図である。

【図7】バイポーラ電極ユニットを用いた従来の接続例

の電気回路図である。

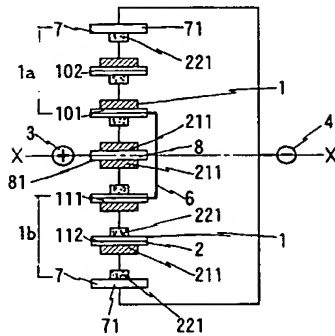
【図 8】 バイポーラ電極ユニットを用いた従来のシート電池の断面図である。

【符号の説明】

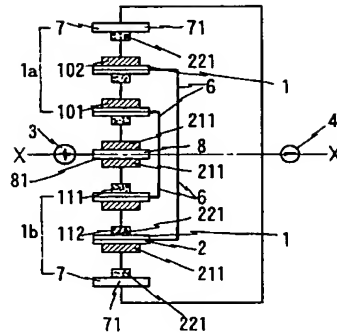
- 1 バイポーラ電極ユニット
2 複合集電体
2 1 1 正極活物質層

- 2 2 1 負極活物質層
3 電池の正極端子
4 電池の負極端子
5 固体電解質
6 リード線
7 負極ユニット
8 正極ユニット

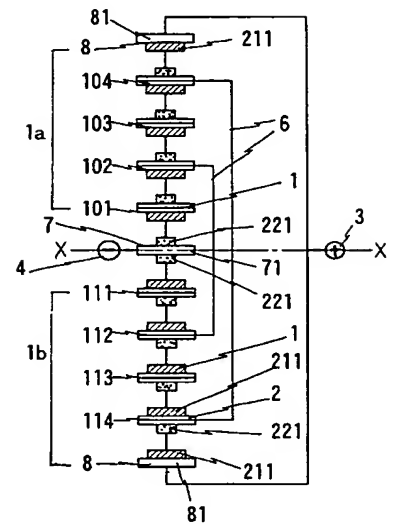
【図 1】



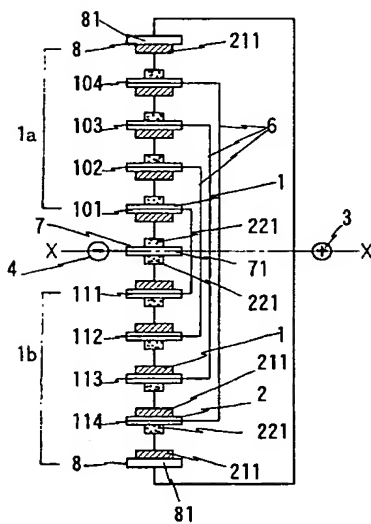
【図 2】



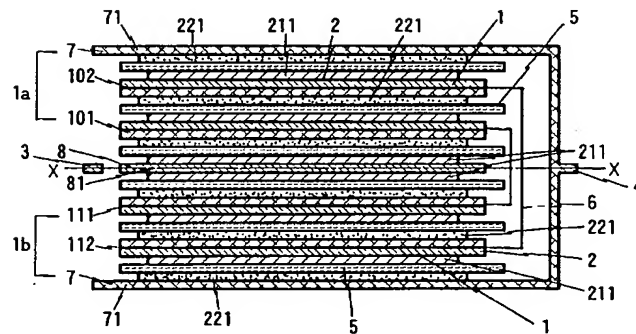
【図 3】



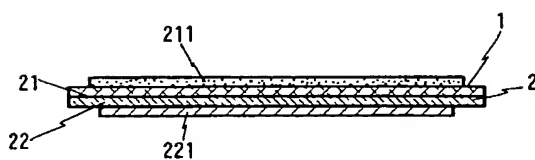
【図 4】



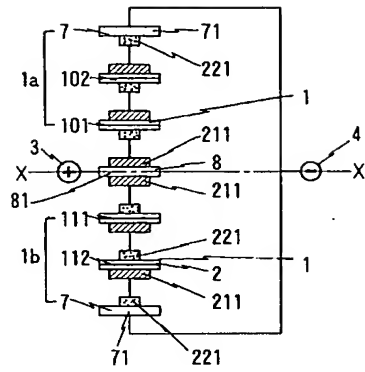
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

